

学校编码: 10384  
学 号: 200136003

分类号 \_\_\_\_\_ 密级 \_\_\_\_\_  
UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学  
硕 士 学 位 论 文

聚苯胺衍生物的化学合成与链结构表征  
Chemical Synthesis and Chain Structure Characterization  
of Polyaniline Derivatives

何 云 游

指导教师姓名: 戴 李 宗 教授

专 业 名 称: 高分子化学与物理

论文提交日期: 2004 年 9 月

论文答辩日期: 2005 年 4 月

学位授予日期: 2005 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_  
评 阅 人: \_\_\_\_\_

2004 年 9 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

导电聚合物已成为较成熟的跨学科综合研究领域。聚苯胺因其简单的合成工艺、特殊的掺杂机制，良好的导电性、环境稳定性及光、电、磁学性能而得到广泛的研究。然而，聚苯胺的在一般溶剂中的难溶性及较差的加工性能限制了其应用范围，为了实现聚苯胺的实际应用，要求在不降低聚苯胺导电性能的同时，改善其溶解加工性能。另外，目前较为常见的苯胺取代基多为给电子基团（如甲基、乙基、甲氧基等），而含有吸电子取代基团的聚苯胺衍生物则少见报道。为此，本论文主要开展了以下三方面的工作：（1）选用了三种不同种类取代基的间位取代苯胺单体，采用乳液聚合法和溶液聚合法合成了三种聚苯胺衍生物：聚间甲氧基苯胺（PmMAAn）、聚间溴苯胺（PmBrAn）和聚间氟苯胺（PmFAn），并采用功能磺酸掺杂对其进行改性；（2）探讨了质子酸种类和浓度对单体聚合转化率、电导率及分子量的影响；（3）采用FT-IR、 $^1\text{H}$ NMR、SEM和XRD等方法对所合成聚苯胺衍生物的大分子链结构、聚集态结构和晶体结构进行表征。

采用乳液聚合法合成聚间甲氧基苯胺（PmMAAn），溶液聚合法合成聚间甲氧基苯胺、聚间溴苯胺（PmBrAn）、聚间氟苯胺（PmMAAn）及各种有机功能磺酸掺杂的聚苯胺，讨论了各种因素对聚合反应的影响。实验发现乳液聚合反应的转化率、所得聚合物的分子量和粒度依赖于反应温度以及引发剂过硫酸钾（KPS）、乳化剂十二烷基硫酸钠（SDS）和单体（M）的浓度和配比。选择以下条件可获得性能较好的PmMAAn：氮气保护下， $[\text{M}]=0.119\text{mol/L}$ ， $[\text{SDS}]=5.0\times 10^{-2}\text{mol/L}$ ， $[\text{KPS}]=7.0\times 10^{-2}\text{mol/L}$ ，反应温度 $5^\circ\text{C}$ ，反应时间 5.0h。PmMAAn和PmBrAn溶液聚合较为合适的聚合条件为：反应温度 $5^\circ\text{C}$ ，反应介质 $3.0\text{mol/L NaCl}+1.0\text{mol/L HCl}$ ， $[\text{APS}]/[\text{M}]=0.5$ ，反应时间 24h。所得PmBrAn的分子量为 $5.7\times 10^4$ ，电导率为 $1.2\times 10^{-5}\text{S/cm}$ 。另外，本文成功地采用以重铬酸钾（ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ）为氧化剂的溶液聚合法，合

成了强吸电子取代的PmFAn，且取得了较高的聚合转化率，聚合条件为：反应温度 5℃，1.0mol/L HCl， $[K_2Cr_2O_7]/[M]=0.2$ ，反应时间 2.0h，可获得分子量为  $1.03 \times 10^4$  的PmFAn。

FT-IR实验指出，不同功能酸掺杂的PmMAn、PmBrAn及PmFAn由于亚胺基上正电荷的离域作用，使得与之相连的醌环电子云密度下降，醌环结构FT-IR谱特征吸收峰向低频方向移动，红移程度与掺杂酸阴离子的尺寸有关。此外，不同酸浓度掺杂时环取代聚苯胺的红外光谱也有所不同，当酸浓度发生变化时， $1586\text{ cm}^{-1}$ 、 $1300\text{ cm}^{-1}$ 和  $1145\text{ cm}^{-1}$ 左右的峰强度随之发生变化。

$^1\text{H}$ NMR 测定表明，在乳液聚合 PmMAn 分子链结构中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 4:1；在 PmBrAn 分子链结构中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 3:1；在 PmFAn 分子链结构中苯式结构单元与醌式结构单元之比为 16:3。

PmMAn、PmBrAn、PmFAn 具有较好的结晶性，各种酸掺杂后聚合物的结晶性均优于本征态。XRD 研究结果表明，PmMAn 为单斜晶系，晶格常数为  $a=1.8583\text{nm}$ 、 $b=0.6656\text{nm}$ 、 $c=1.0825\text{nm}$ ， $\beta=112.2^\circ$ 、 $\alpha=\gamma=90.0^\circ$

本论文还采用 Gaussian98 程序中的半经验量子力学 AM1 方法对 PmMAn 大分子链结构单元的立体构型进行优化。

关键词：

环取代聚苯胺衍生物；功能质子酸掺杂；结构表征；导电性

## ABSTRACT

Conducting polymers are novel organic semi-conducting materials with great promise because of their wide range of potential technological applications. This include their applications in storage batteries, electrochromic devices, light emitting diodes, non-linear optics, as a corrosion inhibitor and in a variety of sensors including chemical and biosensors. Among the conducting polymers, polyaniline(PANI) has been studied extensively due to the commercial availability of the monomer, its easy synthesis, well-behaved electrochemistry, good environmental stability, high conductivity and multiple redox and protonation states. Inspite of these characteristics, its lack of solubility in organic solvents and its rheological properties have ristricted its use in large scale. Because of the rigid nature of their chain backbone, PANI are difficult to dissolve and melt, especially their doping state. Several substituted polyanilines with electron-donating(alkoxy, alkyl, methoxyl, etc) was reported in the literature, but just few polyanilines with electron-withdrawing substituent was reported. To improve solubility of PANI in organic solvents, ring-substitution and functional acid doping were mainly investigated in this work.

(i) Three polyaniline derivatives with three kinds of substituents were prepared by emulsion polymerization and solution polymerization and doped with different functional acids.

(ii) The influence of the different dopant and acids concentration on conversion, conductivity and molecular weight were investigated.

(iii) The modern physical techniques, such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR), X-Ray Diffraction(XRD),  $^1\text{H}$ -Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy( $^1\text{H}$ NMR), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Scanning Electron Microscopy(SEM) were used to study the macromolecular chain configuration, crystalline structure and structure of aggregated state.

Poly-*m*-methoxyaniline(PmMAN) was prepared by emulsion polymerization and solution polymerization. It was found that, in emulsion polymerization system, the conversion and molecular weight of PmMAN was depended on the concentration of KPS(kalium persulfate, initiator), SDS(sodium dodecyl sulfate, emulgator), *m*-MAN and temperture of the reaction system. The optimal conditions of emulsion polymerization were as follows: 5 °C , [KPS]=0.07mol/L, [SDS]=0.05 mol/L, and [M]=0.119mol/L. For the solution polymerization, the optimal conditions were as follows: 5 °C, 3.0 mol/L NaCl+ 1.0 mol/L HCl, [APS]/[M]=0.5, and [M]=0.1mol/L.

Poly-*m*-bromoaniline (PmBrAn) and Poly-*m*-fluoroaniline (PmFAn) were prepared by solution polymerization. For the preparation of PmBrAn, under the following conditions: 5 °C, 3.0 mol/L NaCl+1.0 mol/L HCl, [APS]/[M]=0.5, and [M]=0.1mol/L, we can obtain PmBrAn with number-average molecular weight(  $\overline{Mn}$  ) of  $5.7 \times 10^4$  and conductivity(  $\sigma$  ) of  $1.2 \times 10^{-5}$ S/cm. We successfully synthesized PmFAn(with strong electron-withdrawing substituent) by using K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under the following conditions: 5 °C, 1.0mol/L HCl, [K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>]/[M]=0.2, and [M]=0.1mol/L. and the polymer  $\overline{Mn}$  is  $1.03 \times 10^4$ .

From FT-IR measurements, it was found that after doped by acids, the IR absortion of quinoid ring in PmMAN, PmBrAn and PmFAn shifts to lower frequency and the relative strenght of the IR bands also changes due to the delocalization of positive charge in imine group leads to the decrease in electron cloud density of aromatic ring.

<sup>1</sup>HNMR measurements show that in the macromolecular chain of PmMAN the ratio of benzoid to quinoid units is 4:1, PmBrAn is 3:1 and PmFAn is 16:3. PmMAN is characterized by its high molecular crystallinity, being monoclinic with cell parameters of a=1.8583nm、b=0.6656nm、c=1.0825nm,  $\beta=112.2^\circ$  、 $\alpha=\gamma=90.0^\circ$  .

By applying a semi-empirical quantum-mechanics AM1 in program

Gaussian98, the spatial configuration of PmMAN macromolecular chain was determined and optimized.

**Key words:**

Ring-substituted polyaniline derivative; Functional acid doping; Structure characterization; Conductivity.

## 目 录

第一章 前言 .....	1
1.1 聚苯胺的分子链结构 .....	2
1.2 聚合反应机理 .....	4
1.3 聚苯胺的合成方法 .....	8
1.3.1 化学合成法 .....	8
1.3.2 电化学合成法 .....	8
1.3.3 其它的合成方法 .....	10
1.4 聚苯胺的质子酸掺杂 .....	10
1.5 聚苯胺的改性 .....	12
1.5.1 有机功能质子酸掺杂改性 .....	13
1.5.2 制备结构修饰的聚苯胺衍生物 .....	14
1.5.3 制备聚苯胺胶体微粒 .....	15
1.5.4 共混改性 .....	16
1.6 研究目的及主要内容 .....	17
参考文献 .....	18
第二章 实验材料、仪器及实验方法 .....	22
2.1 药品、试剂的准备 .....	22
2.2 电导率测试 .....	22
2.3 分子量测定 .....	23
2.3.1 凝胶渗透色谱法 (GPC) .....	23
2.3.2 乌氏粘度计法 .....	23
2.4 傅立叶转换红外光谱法 (FT-IR) .....	23
2.5 核磁共振法 ( $^1\text{H}$ NMR) .....	24



2.6 X-射线粉末衍射法 (XRD) .....	24
2.7 电子显微镜技术 .....	24
2.8 循环伏安 (CV) 测试法 .....	25
<b>第三章 环取代聚苯胺衍生物的合成</b> .....	<b>26</b>
3.1 聚苯胺衍生物的合成 .....	28
3.1.1 间甲氧基苯胺的乳液聚合 .....	28
3.1.2 溶液聚合 .....	28
3.1.3 不同酸介质中的合成 .....	29
3.2 间甲氧基苯胺乳液聚合条件的选择 .....	30
3.2.1 乳化剂浓度的影响 .....	30
3.2.2 氧化剂浓度的影响 .....	31
3.3 聚合条件对单体转化率的影响 .....	33
3.3.1 氧化剂与单体浓度比对转化率的影响 .....	33
3.3.2 反应介质对聚合转化率的影响 .....	36
3.4 聚合条件对产物分子量的影响 .....	37
3.5 结论 .....	39
参考文献 .....	40
<b>第四章 聚合条件与聚合物电性质的关系</b> .....	<b>41</b>
4.1 氧化剂浓度对聚苯胺衍生物电导率的影响 .....	42
4.1.1 氧化剂浓度对PmMAn电导率的影响 .....	42
4.1.2 氧化剂浓度对PmBrAn电导率的影响 .....	43
4.2 掺杂对聚苯胺衍生物电导率的影响 .....	44
4.2.1 掺杂酸浓度对电导率的影响 .....	45
4.2.2 掺杂酸类型对电导率的影响 .....	46
4.3 聚苯胺衍生物的氧化还原活性 .....	48
4.4 结论 .....	50

参考文献.....	52
<b>第五章 环取代聚苯胺分子链结构表征.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 PmMAn的分子链结构分析.....</b>	<b>53</b>
5.1.1 PmMAn的FT-IR谱分析.....	53
5.1.2 PmMAn的 $^1\text{H}$ NMR表征.....	55
<b>5.2 PmBrAn的分子链结构分析.....</b>	<b>59</b>
<b>5.3 PmFAn的分子链结构分析.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4 质子酸掺杂环取代聚苯胺FT-IR谱的比较研究.....</b>	<b>64</b>
5.4.1 掺杂酸种类的影响.....	64
5.4.2 掺杂酸浓度的影响.....	69
<b>5.5 结论.....</b>	<b>72</b>
参考文献.....	74
<b>第六章 环取代聚苯胺聚集态结构研究.....</b>	<b>75</b>
<b>6.1 PmMAn的聚集态结构研究.....</b>	<b>76</b>
6.1.1 乳液聚合PmMAn链结构形态与结晶性能.....	76
6.1.2 不同酸介质对溶液聚合PmMAn聚集态结构的影响.....	78
<b>6.2 PmBrAn的聚集态结构研究.....</b>	<b>80</b>
<b>6.3 PmMAn的高分子链结构研究.....</b>	<b>82</b>
<b>6.4 结论.....</b>	<b>83</b>
参考文献.....	84
<b>硕士学习期间发表的论文.....</b>	<b>86</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>87</b>

# CONTENTS

<b>1 Introduction</b>	1
<b>1.1 Chain Structure of Polyaniline</b>	2
<b>1.2 Polymerization Mechanisms</b>	4
<b>1.3 Synthesis of Polyanilines</b>	8
1.3.1 Chemical Synthesis	8
1.3.2 Electrochemical Synthesis	8
1.3.3 Synthesis by other methods	10
<b>1.4 Acid Dopping</b>	10
<b>1.5 Progress in Modification of Polyaniline</b>	12
1.5.1 Functional Protonic Acid Doping	13
1.5.2 Structure Modification	14
1.5.3 Prepare Polyaniline Micelle	15
1.5.4 Prepare Polyaniline Blend	16
<b>1.6 Objectives and plans of this work</b>	17
<b>References</b>	18
<b>2 Instruments, Materials and Methods of Experiment</b>	22
<b>2.1 Materials of Experiment</b>	22
<b>2.2 Electrical Conductivity Measurements</b>	22
<b>2.3 Molecular Weight Measurements</b>	23
2.3.1 Gel Permeation Chromatography (GPC)	23
2.3.2 Ubbelohde Viscometer Method	23
<b>2.4 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)</b>	23
<b>2.5 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (1HNMR)</b>	24
<b>2.6 X-Ray Diffraction (XRD)</b>	24
<b>2.7 Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron         Microscopy (TEM)</b>	24
<b>2.8 Cyclic Voltammetry Measurements</b>	25

<b>3 Synthesis of Ring-substituted Polyaniline Derivatives .....</b>	<b>26</b>
<b>3.1 Synthesis of Polyaniline Derivatives.....</b>	<b>28</b>
3.1.1 Emulsion Polymerization .....	28
3.1.2 Solution Polymerization .....	28
3.1.3 Synthesis in Functional Acid Media.....	29
<b>3.2 Confirming the Better Emulsion Polymerization Conditions of PmMAN .....</b>	<b>30</b>
3.2.1 Confirming the better [SDS] on Polymerization .....	30
3.2.2 Confirming the better [KPS] on Polymerization .....	31
<b>3.3 Influence of Synthesis Conditions on conversions of Solution Polymerization.....</b>	<b>33</b>
3.3.1 Influence of the Mole Ratio of Oxidant/Monomer on conversions .....	33
3.3.2 Influence of the Acid Media on conversions .....	36
<b>3.4 Influence of Synthesis Conditions on Mn .....</b>	<b>37</b>
<b>3.5 Conclusions.....</b>	<b>39</b>
<b>References.....</b>	<b>10</b>
<b>4 Influence of Synthesis Conditions on Electrical Properties of Polyaniline Derivatives.....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 Influence of the [Oxidant] on Conductivity.....</b>	<b>42</b>
4.1.1 Influence of the [Oxidant] on Conductivity of PmMAN .....	42
4.1.2 Influence of the [Oxidant] on Conductivity of PmBrAn.....	43
<b>4.2 Influence of the Acid Dopping on Conductivity.....</b>	<b>44</b>
4.2.1 Influence of the Acid Concentration on Conductivity.....	45
4.2.2 Influence of the Acid Type on Conductivity .....	46
<b>4.3 Study on Redox Behaviors of Polyaniline Derivatives.....</b>	<b>48</b>
<b>4.4 Conclusions.....</b>	<b>50</b>
<b>References.....</b>	<b>52</b>
<b>5 Structure Characterization of Polyaniline Derivatives.....</b>	<b>53</b>
<b>5.1 Structure Characterization of PmMAN .....</b>	<b>53</b>

5.1.1 FT-IR Analysis of PmMAN.....	53
5.1.2 <sup>1</sup> HNMR Analysis of PmMAN .....	55
<b>5.2 Structure Characterization of PmBrAn .....</b>	<b>59</b>
<b>5.3 Structure Characterization of PmFAn.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4 Influence of the Acid Dopping on FT-IR of Polyaniline Derivatives</b> .....	<b>64</b>
5.4.1 Influence of the Acid Type on FT-IR.....	64
5.4.2 Influence of the Acid Concentration on FT-IR.....	69
<b>5.5 Conclusions.....</b>	<b>72</b>
<b>References.....</b>	<b>74</b>
<b>6 Aggregated State of Ring-substituted Polyaniline Derivatives .....</b>	<b>75</b>
<b>6.1 Study on Morphology of PmMAN .....</b>	<b>76</b>
6.1.1 Morphology of PmMAN.....	76
6.1.2 Influence of the Acid Type on Morphology of PmMAN .....	78
<b>6.2 Study on Morphology of PmBrAn .....</b>	<b>80</b>
<b>6.3 Configuration of PmMAN Macromolecular Chain .....</b>	<b>82</b>
<b>6.4 Conclusions.....</b>	<b>83</b>
<b>References.....</b>	<b>84</b>
<b>Publications .....</b>	<b>86</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>87</b>

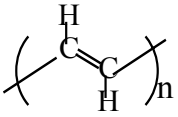
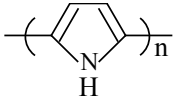
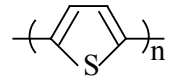
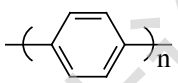
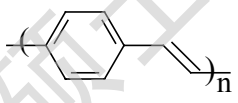
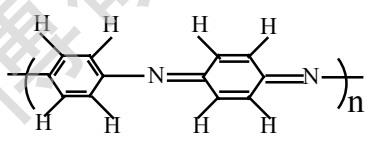
## 第一章 前言

在我们的记忆中，聚合物材料是优良的绝缘体，导线绝缘包覆层、插头、插座及许多电器的外壳都是利用聚合物材料的绝缘特性。那么有没有可能使塑料成为导体或半导体呢？科学家们为此进行了长期的探索，并取得了卓越的成果。1977 年美国宾州大学 MacDiarmid，加州大学 Heeger 及日本筑波大学 Shirakawa<sup>[1-3]</sup>共同发现，碘掺杂后的聚乙炔室温导电率提高了 12 个数量级，即掺杂后，聚合物由绝缘体( $\sigma \approx 10^{-9} \text{ S/cm}$ ) 变成导体( $\sigma \approx 10^3 \text{ S/cm}$ )，这一发现引起了人们很大的兴趣，在世界范围内掀起了开发和研究导电聚合物的热潮。2000 年 10 月 10 日，三位科学家由于在导电聚合物领域的重要发现获得该年度诺贝尔化学奖，这表明导电聚合物领域的研究具有重要意义。近年来，导电高分子的应用研究取得了长足的进展，大量的新型导电高分子材料见诸报道。表 1-1 列出了部分已合成的导电聚合物。

如今，导电聚合物已成为一个较成熟的跨学科综合研究领域。导电聚合物由于同时具有聚合物的可加工性和柔韧性、无机半导体特性或金属导电性等材料特性，因而潜在着巨大的商业价值。导电聚合物可用作电极、电磁波屏蔽、抗静电材料等，还可用于各种电子器件中，起整流、光电转换等作用；导电聚合物电致发光特性的发现，更引起了人们极大的研究兴趣。此外，导电聚合物还可在其掺杂态和本征态之间反复进行电化学转换，该特性已应用于聚合物电池、电致变色显示器、传感器等器件的开发。

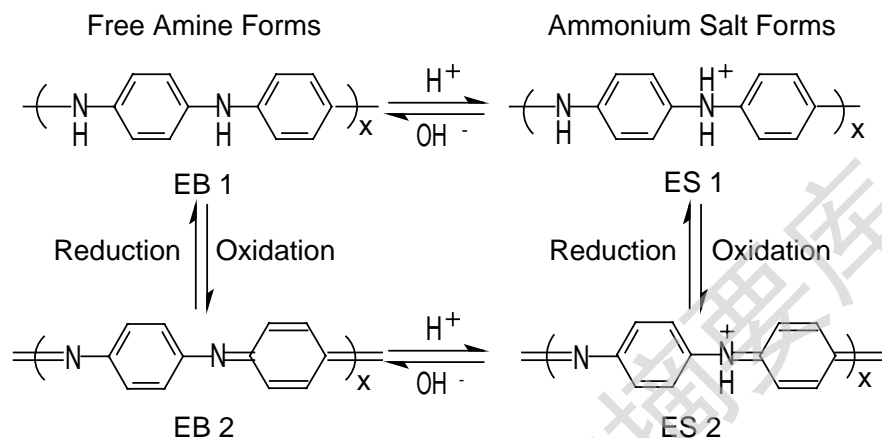
在众多的导电聚合物中，聚苯胺(PANI)因其原料易得、制备方法简便、空气稳定性良好及掺杂机制独特而深受研究者的重视，因而成为导电高分子材料研究的热点之一。

表 1-1 部分已合成的导电聚合物

聚合物	结构	掺杂剂	电导率 (S/cm)	参考文献
反式聚乙炔 (Polyacetylene)		$I_3^+$	$7.5 \times 10^2$	[4],[5]
聚吡咯 (Polypyrrole)		$BF_4^-$	$1.6 \times 10^2$	[6]
聚噻吩 (Polythiophen)		$I_3^+$	$1 \times 10^2$	[7]
聚苯 (Polyphenylene)		$AsF_5$	$1 \times 10^2$	[8]
聚苯撑乙烯 (Polyphenylene vinylene)		$I_3^+$	$0.5 \times 10^2$	[9]
聚苯胺 (Polyaniline)		HCl	$3.0 \times 10^2$	[10],[11]

## 1.1 聚苯胺的分子链结构

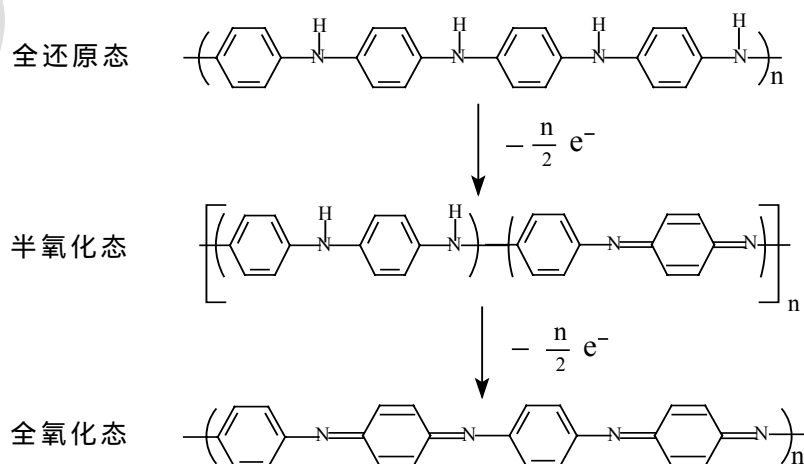
最初的聚苯胺分子链结构模型是由 Green 等提出的八偶体形式，但受当时实验条件所限，未能给出实验证明。随后 MacDiamid 等<sup>[12]</sup>提出了聚苯胺的四种理想结构形式，见 Scheme 1-1。



Scheme 1-1

Macdiarmid 认为聚苯胺大分子链是由苯环 (B) 和醌环 (Q) 交替连接的线型结构, 该模型当时为大多数人所接受, 并得到一些实验的支持<sup>[13]</sup>。基于 Macdiarmid 等人提出的结构模型, Pouget<sup>[14]</sup>又做了进一步的研究, 将聚苯胺的结构分为以下两组形式: 碱式/盐式还原态聚苯胺 (emeraldine base 1, EB1/emeraldine salt 1, ES1) 和碱式/盐式半氧化态聚苯胺 (emeraldine base 2, EB2/emeraldine salt 2, ES2), 并认为这两组形式不仅存在差别, 而且通过 X 射线衍射发现在各自晶胞中分子链的堆叠形式是不同的。

综合文献<sup>[15]</sup>的研究结果, 聚苯胺的分子链结构可归纳为以下三种结构:



Scheme 1-2



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库